

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Княгиничевой Екатерины Владимировны
“ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ
ДИМЕТИЛДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С АКРИЛОВОЙ ИЛИ
МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ”,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Диссертационная работа Княгиничевой Екатерины Владимировны является **фундаментальным научным исследованием**, направленным на развитие представлений об электрохимическом поведении гомогенных и гетерогенных анионообменных мембран в сверхпредельных условиях электродиализа, на углубление понимания механизмов сопряженных эффектов концентрационной поляризации в электромембранной системе и на разработку способов контроля и управления их проявлениями. Решение такой задачи представляет большой интерес для мембранной электрохимии, поэтому диссертационная работа является **актуальной**.

Научная новизна результатов, представленных в диссертации, не вызывает сомнений. Необходимо отметить следующие впервые полученные и/или интерпретированные результаты:

1) Получены новые модифицированные сополимерами диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой и малеиновой кислотой анионообменные мембраны, установлено влияние нанесенного слоя модификатора на процесс генерации H^+/OH^- ионов и электроконвекцию. Проведено сравнение с другими модификаторами.

2) Проведена оценка взаимного влияния электроконвекции и генерации H^+ и OH^- ионов в нестационарном процессе при хронопотенциометрических измерениях. Впервые описаны хронопотенциограммы с локальными максимумами скачка потенциала на начальных участках при токах, близких к предельному и сверхпредельных. Обнаруженный эффект обусловлен ранним развитием электроконвекции у геометрически и электрически неоднородных поверхностей (мембраны МА-41П и АМХ). Показано, что снижение скачка потенциала после прохождения им локального максимума на хронопотенциограмме зависит от параметров проводящих и непроводящих участков поверхности.

3) Установлено, что параметры геометрической и электрической неоднородности мембран МА-41-П и АМХ обеспечивают более интенсивное развитие электроконвекции, что отражается на увеличении наклона участка плато вольтамперных зависимостей этих мембран по сравнению с МА-41, а также на появлении характерного участка приведенной ВАХ, свидетельствующего о частичном снятии диффузионного контроля массопереноса при токах, близких к предельному.

4) Разработан способ регистрации интенсивности процесса генерации ионов H^+ и OH^- ионов у поверхности анионообменной мембраны,

основанный на анализе спектра электрохимического импеданса в среднечастотной области (1000-10000Гц).

Следует особо отметить весомый вклад работы в электрохимию мембранных процессов – выявление новых особенностей протекания процесса генерации ионов водорода/гидроксила на межфазной границе анионообменная мембрана-раствор в канале обессоливания и закономерностей развития электроконвекции для мембран с различной морфологией и рельефом поверхности, для модифицированных мембран. **Практическая значимость** диссертации определяется тем, что использование сверхпределных условий проведения электродиализа является современным и перспективным направлением в практике его применения, призванным интенсифицировать массоперенос соли, а результаты работы дают научную основу для совершенствования функционирования мембран и электромембранных систем в таких условиях. Предложена методика получения нетоксичных модификаторов и дальнейшего модифицирования ими гомогенных и гетерогенных мембран с целью увеличения вклада электроконвекции в сверхпределный массоперенос за счет ослабления генерации ионов H^+ и OH^- у поверхности анионообменной мембраны в канале обессоливания (наибольший эффект получен при модификации мембраны МА-41П). Разработан способ электрохимического контроля генерации ионов H^+ и OH^- , основанный на анализе среднечастотных спектров электрохимического импеданса.

Основные результаты диссертации отражены в 14 публикациях автора в различных изданиях и доложены на представительных конференциях разного уровня.

Выполнение работы поддержано Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты №№ 11-08-96511р_ц, 12-08-31535мол_а, 12-08-00188_а, 13-08-96507_а), Федеральной Целевой Программой (контракт № 02.740.11.0861) и 7-й рамочной программой Евросоюза «CoTraPhen» PIRSES-GA_2010_269135.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы. Она содержит 213 страниц машинописного текста, 64 рисунка, 17 таблиц, список литературы из 223 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность проведенного исследования, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы и посвящена изложению основных сведений о структурных особенностях и способах синтеза ионообменных мембран, об их применении в различных сферах.

Уделено особое внимание сверхпределным режимам электродиализа, подробно рассмотрены механизмы сопряженных эффектов концентрационной поляризации. Рассмотрено современное состояние теоретических и экспериментальных исследований электроконвекции в электромембранной системе.

Автор описывает методы модифицирования ионообменных мембран, классифицируя их в зависимости от цели проводимой модификации. Показаны возможности увеличения селективности материала, изменения состава и свойств всего объема или поверхности, снижения диффузионной или осмотической проницаемости и др. Одна из частей Обзора посвящена получению полимеров и сополимеров диметилдиаллиламмоний хлорида, а также их применению.

На основе анализа литературы показана актуальность и сформулирована цель диссертационной работы.

Во второй главе охарактеризованы основные объекты и методы исследования. В качестве основных объектов исследования были выбраны мембраны АМХ, МА-40, МА-41 и МА-41П. Для выполнения поставленных в работе задач автором диссертации использованы современные электрохимические методы исследования, в частности, вольтамперометрия, хронопотенциометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия. Кроме того, применялись кислотно-основной метод определения емкости мембран, дифференциальный метод измерения электропроводности с применением «ячейки-пинцета», методы сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии. Тщательность отбора и выполнения экспериментальных методик, взаимное согласование результатов, полученных различными методами, а также сравнение полученных данных с данными других авторов, приводимое в последующих главах, убеждают в достоверности результатов, полученных в работе.

Третья глава диссертации устанавливает взаимосвязь между характеристиками поверхности анионообменных мембран и их электрохимическими характеристиками. Следует заметить, что автором исследованы морфология и рельеф поверхности как сухих, так и набухших мембран. Для решения этих задач использовали соответственно методы высоковакуумной СЭМ и оптической микроскопии. Экспериментальный материал, полученный методами исследования поверхности, применен для интерпретации электрохимических и транспортных характеристик гомогенных мембран АМХ и гетерогенных мембран МА-41 и МА-41П. Установлены корреляции между параметрами электрической неоднородности поверхности и величинами предельных токов. Проведено хронопотенциометрическое и вольтамперометрическое исследование, показавшее роль электроконвекции в увеличении переходных времен и росте предельных токов для мембран МА-41П и АМХ, характеризующихся геометрической и электрической неоднородностью.

В четвертой главе описано решение задач синтеза модификаторов – сополимеров диметилдиаллиламмоний хлорида с малеиновой или акриловой кислотой, их очистки от непрореагировавших мономеров методом диализа с целлофановой мембраной. Показано, что сополимеры, нанесенные на поверхность мембран, приводят к ослаблению генерации ионов водорода и гидроксила на межфазной границе анионообменная мембрана - раствор канала обессоливания.

Пятая глава посвящена разработке способа контроля интенсивности генерации ионов водорода и гидроксила на межфазной границе мембрана-

раствор в сверхпределных токовых режимах путем анализа среднечастотных (1000-10000 Гц) спектров импеданса. Сравняются спектры электрохимического импеданса для мембраны АМХ-SB в широком диапазоне изменения плотности тока, а также для мембраны, работавшей разное время в интенсивном токовом режиме. Осуществлена обработка спектров с использованием модели импеданса монополярной мембраны Никоненко В.В. и Мельникова С.С., при различной степени превышения предельной плотности тока рассчитаны эффективная константа, характеризующая реакцию диссоциации у поверхности анионообменной мембраны в канале обессоливания, а также эффективное сопротивление реакционного слоя как длина полукруга Геришера на оси действительной составляющей импеданса. Показано, что эффективная константа реакции диссоциации воды растет в сверхпределном режиме, а зависимость эффективного химического сопротивления в том же диапазоне токов имеет вид кривой с максимумом. Снижению данной величины при токах, более чем в 2 раза превышающих предельный, связано с развитием электроконвекции, способствующей увеличению поверхностной концентрации.

В шестой главе приводятся результаты исследования различных характеристик полученных модифицированных мембран в сравнении с исходными. Доказано, что модификация мембраны ослабляет генерацию H^+ , OH^- ионов на межфазной границе анионообменная мембрана-раствор и создает благоприятные условия для развития электроконвекции. Показаны различия хронопотенциограмм, вольтамперных зависимостей, спектров электрохимического импеданса, изменений значений рН на выходе из канала обессоливания для исходных и модифицированных мембран. Установлено, что электрохимические свойства модифицированных мембран достаточно стабильны при длительной эксплуатации.

Диссертация завершается **выводами**, соответствующими полученным в работе результатам.

При анализе диссертационной работы Е.В. Княгиничевой возникли некоторые вопросы и замечания:

1. На основании полученных автором результатов модифицирования мембран двумя различными модификаторами с использованием акриловой или малеиновой кислот необходимо сделать вывод о предпочтительном выборе одной из кислот для модифицирования.

2. При описании морфологии поверхности мембран и определении доли проводящей поверхности автор использует неудачное выражение «выходы гранул ионообменной смолы на поверхность мембраны». Понятно, что никаких гранул в процессе изготовления мембран не остается, речь идет о частицах измельченного ионообменника.

3. В диссертационной работе в названии пункта 6.2.3 фигурируют «массообменные характеристики мембран». Такие характеристики, методика определения которых описана в пункте 2.4.5,

в пункте 6.2.3 не рассматриваются. Кроме того, данный термин не представляется удачным.

4. В экспериментальной части работы следовало бы привести характеристики воспроизводимости методик электрохимической импедансной спектроскопии, вольтамперометрического и хронопотенциометрического анализа, используемых автором для решения ряда задач работы.

5. Прочтение работы затрудняет несоответствие некоторых ссылок в тексте (например, [48], [69], [83] на с.100) Списку цитируемой литературы и отсутствие в нем ссылок [192-194].

Однако эти замечания не снижают высокой оценки данной работы. Материалы работы могут быть рекомендованы к использованию для преподавания спецкурсов «Физико-химические основы мембранных процессов» и «Мембранные и сорбционные процессы как основа экологически чистых технологий» кафедры аналитической химии в Воронежском государственном университете по направлению 04.04.01 – «Химия» (программы магистратуры «Аналитическая химия» и «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экоаналитическая химия»); они востребованы при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Мембранные технологии в решении экологических проблем», направление подготовки 04.04.01, магистерская программа «Электрохимия» в Кубанском государственном университете. Предложенные методики модификации анионообменных мембран и другие результаты диссертации учитываются специалистами фирмы Eurodia при разработке современных технологий электродиализа.

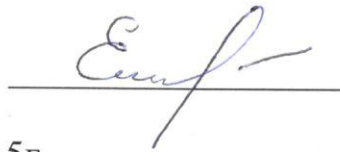
Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают ее основное содержание. Результаты отражены в трех статьях в научных журналах, рекомендованных и определенных перечнем ВАК, и в 11 материалах и тезисах докладов научных конференций. Одна из статей опубликована в журнале «J. Membrane Sci.» издательства «Elsevier», который представляется наиболее уважаемым изданием в области мембранных процессов и мембранных технологий, его импакт-фактор в 2014/2015 гг. составил 5.056.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия в пунктах: 1 – Термодинамические и транспортные свойства ионных систем, электрон- и ионпроводящих полимеров, интеркаляционных соединений; гомогенные химические реакции с переносом заряда. 2 – Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Динамика процессов на межфазных границах. Электродкатализ. 4 – Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран. 8 – Теория, исследование и моделирование химических источников тока и топливных элементов, суперконденсаторов, электрохромных систем, электрохимических сенсоров, электролизеров, электродиализаторов и других устройств и реакторов. 10 – Микро- и наноэлектрохимия, электрохимическая нанотехнология. Электросинтез функционального назначения.

По актуальности, новизне полученных результатов, уровню решения научной задачи, практической значимости диссертационная работа Княгиничевой Екатерины Владимировны «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ ДИМЕТИЛДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С АКРИЛОВОЙ ИЛИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842), а ее автор Княгиничева Екатерина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент,
доцент кафедры аналитической химии
Воронежского Государственного Университета,
кандидат химических наук
Елисеева Татьяна Викторовна
394006, Воронеж, Университетская пл., 1
Тел: +7(473)2208932
e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Елисеева Т.В.



«04» декабря 2015г.

